



Improved electrode based on a conductive polymer and process for its preparation, and secondary electrochemical generator endowed with at least one such electrode

Patent Number: FR2661280
Publication date: 1991-10-25
Inventor(s): FRANCOIS FAUVARQUE JEAN; THERESE DESCARSIN MARIE; SAID SADKI
Applicant(s): CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS (FR)
Requested Patent:  FR2661280
Application Number: FR19900005085 19900420
Priority Number(s): FR19900005085 19900420
IPC Classification: H01M4/60; H01M10/04
EC Classification: H01M4/60, H01M4/66, H01M10/40, H01M4/04E
Equivalents:

Abstract

Process for preparing an electrode for a secondary electrochemical generator, characterised in that a film of poly-para-phenylene is deposited on a substrate made of a thin and porous carbon structure, by electroreduction on this substrate of at least one halogenated aromatic derivative in the presence of a nickel catalyst. The invention also relates to an electrode obtained by this process and a generator containing at least one such electrode. 

⑪ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 661 280

⑫ N° d'enregistrement national :

90 05085

⑬ Int Cl⁵ : H 01 M 4/60, 10/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑭ Date de dépôt : 20.04.90.

⑮ Priorité :

⑯ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 25.10.91 Bulletin 91/43.

⑰ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑱ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑲ Demandeur(s) : CONSERVATOIRE NATIONAL DES
ARTS ET METIERS — FR.

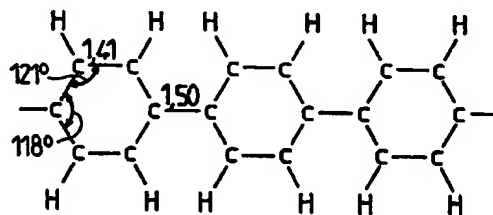
⑳ Inventeur(s) : Fauvarque Jean François, Descarsin
Marie Thérèse et Sadki Saïd.

㉑ Titulaire(s) :

㉒ Mandataire : CT Harlé et Phelip.

㉓ Electrode perfectionnée à base d'un polymère conducteur et son procédé de préparation, et générateur
électro-chimique secondaire doté d'au moins une telle électrode.

㉔ La présente invention a pour objet un procédé pour
préparer une électrode pour générateur électro-chimique
secondaire, caractérisée en ce qu'on dépose une pellicule
de poly-paraphénylène sur un substrat en une structure
mince et poreuse de carbone, par électro-réduction sur ce
substrat d'au moins un dérivé aromatique halogéné en pré-
sence d'un catalyseur au nickel. Elle a aussi pour objet une
électrode obtenue par ce procédé et un générateur com-
portant au moins une telle électrode.



FR 2 661 280 - A1



La présente invention est essentiellement relative aux électrodes pour générateurs électro-chimiques secondaires ou accumulateurs et leur procédé de préparation, ainsi qu'aux générateurs secondaires comportant au moins une telle
5 électrode.

On sait que les électrodes pour générateurs secondaires comportent un matériau oxydo-réducteur constituant un conducteur électronique.

Parmi de tels matériaux oxydo-réducteurs, conducteurs électroniques, utilisables, on peut citer, à titre de
10 matériaux connus, les métaux (zinc, aluminium, magnésium et plus récemment lithium, sodium, calcium), les oxydes métalliques (bioxyde de manganèse, oxyde de cuivre) et les sulfures (sulfure de fer), les chalcogénures.

Récemment, on a proposé certains polymères conjugués conducteurs présentant au moins deux états d'oxydo-réduction, le premier en date étant le poly-acétylène dopé à l'iode [Mac
15 Darmid (1976)].

Le problème posé par les polymères destinés à être
20 utilisés dans des électrodes de générateurs électro-chimiques secondaires était de réaliser un polymère à la fois conducteur électronique et oxydo-réducteur, qui soit processable, stable en présence d'air et/ou d'humidité, d'un coût réduit et possédant une grande énergie volumique.

On s'est orienté vers des polymères conjugués avec un squelette carboné en chaîne dont les atomes de carbone sont reliés entre eux alternativement par une simple et une double liaison. On a ainsi envisagé des polyacétylènes, des polypyrroles (polythiophène et polyfuranne par exemple) et
30 des poly-paraphénylènes (notamment la polyaniline).

En ce qui concerne le poly-paraphénylène proprement dit (PPP), il est disponible en général sous la forme d'une poudre qui peut être agglomérée en disques comprimés.

Il a été montré (Shacklette et coll. 1982) que le
35 PPP en poudre comprimée présente deux états d'oxydo-réduction

réversibles s'il a été dopé par de puissants accepteurs d'électrons, tels que AsF_5 , jusqu'à atteindre une conductibilité d'au moins 500 S/cm (en négligeant la résistance de contact de grain à grain du PPP).

5 On peut également réaliser des pellicules flexibles de PPP par électro-oxydation sur support métallique (Satho et coll.) ; ces pellicules n'adhèrent pas au support métallique, mais leur conductibilité, qui est voisine initialement de 100 S/cm, diminue au cours du temps.

10 Par ailleurs, la demande de brevet français antérieur 2.591.614 publiée le 19 Juin 1987, décrit la préparation de pellicules de PPP, par électro-réduction de composés dihalogénés aromatiques en présence d'un catalyseur à base de nickel.

15 Les inventeurs (dont l'un est Monsieur Jean-François Fauvarque qui est également un des inventeurs de la demande de brevet sus-mentionnée) ont constaté avec surprise que, lorsqu'on effectue le dépôt électrolytique de PPP à partir d'un composé aromatique halogéné et par le procédé d'électro-
20 réduction catalysée faisant l'objet de ladite demande de brevet (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente description) sur un substrat de type particulier, à savoir constitué par une structure de carbone, mince et poreuse, notamment ramifiée à grande surface, notamment sur
25 des fibres de carbone, on obtient une pellicule de PPP qui présente des caractéristiques hautement avantageuses pour être utilisée dans une électrode (négative ou positive) de générateur secondaire, notamment :

- 30 - répartition uniforme du PPP sur la surface, notamment les fibres, de carbone de la structure ;
- quantité de PPP introduite dans la structure de carbone parfaitement contrôlable ;
- excellente tenue mécanique de l'ensemble pellicule de PPP-structure de carbone ;
- 35 - excellente conductibilité électronique de l'ensemble

pellicule de PPP-structure de carbone ;

- énergie volumique disponible élevée ;
- densité de puissance très importante, du fait d'une densité de courant admissible élevée.

5 Il est probable que certaines de ces propriétés avantageuses, notamment l'excellente tenue mécanique et la conductibilité électronique élevée, sont dues à la continuité de structure entre le carbone et le PPP qui sera expliquée ci-après.

10 L'invention a donc tout d'abord pour objet un procédé pour préparer une électrode pour générateur électrochimique secondaire, caractérisée en ce qu'on dépose une pellicule de poly-paraphénylène sur un substrat en une structure mince et poreuse de carbone, par électro-réduction
15 sur ce substrat d'au moins un dérivé aromatique halogéné en présence d'un catalyseur au nickel.

La structure de carbone est avantageusement ramifiée à grande surface et fibreuse, et elle peut être constituée par exemple par :

- 20 - un non-tissé de microfibres ou feutre de graphite, dont les fibres ont un diamètre de 1 à 100 μ , de préférence d'une dizaine de microns, la pureté du graphite étant supérieure à 99 %, avantageusement du type commercialisé par la Société Le Carbone-Lorraine sous la référence RVG ;
- 25 - une structure de microfibres de carbone tissées, d'épaisseur de 0,1 à 5 mm, de préférence de l'ordre de 0,3 mm, avantageusement du type commercialisé par la Société Le Carbone-Lorraine sous la référence TCM
30 128.

La structure de carbone peut également être une feuille poreuse constituée par des grains de carbone à grande surface, agglomérés par du polytétrafluoréthylène.

Le dérivé aromatique halogéné peut être constitué
35 par du dibromobenzène ou un bi- ou ter-phényle, de préférence

du 4,4'-dibromobiphényle, en solution dans de la diméthylacétomide ou une mélange de THF (tétrahydrofuranne) et de HMPT (hexaméthylphosphorotriamide).

Le catalyseur est avantageusement NiCl_2 "diphos".

5 Le substrat de carbone du type précité constitue la cathode disposée en face d'une anode ou contre-électrode, par exemple en platine ou lithium, au cours de l'électrolyse réalisant l'électro-réduction pour aboutir au dépôt d'une pellicule de PPP sur le substrat en carbone.

10 Le courant d'électrolyse est compris entre environ un dixième de milliampère et quelques dizaines de milliampères par cm^2 de substrat.

L'invention a ensuite pour objet une électrode pour générateur électro-chimique secondaire obtenue par le procédé
15 sus-visé, utilisable notamment, mais non exclusivement, comme électrode négative.

Dans ce dernier cas, elle coopère avantageusement avec une électrode positive en polypyrrole ou en pentoxyde de vanadium, TiS_2 , MnO_2 , NiPS_3 , dans un électrolyte approprié,
20 constitué par un solvant, tel que sulfolane, carbonate de propylène, et un sel dissous, tel que $(\text{NBu})_4\text{BF}_4$, KBF_4 , NaBF_4 , LiBF_4 , dans lequel NBu désigne le radical butyl normal ou n-butyl.

L'invention a également pour objet un générateur
25 électro-chimique secondaire comportant au moins une électrode selon l'invention, constituant notamment l'électrode négative, en étant dans ce cas avantageusement associée à une électrode positive et un électrolyte des types précités.

L'invention sera mieux comprise de la considération
30 de la description détaillée d'un exemple de mise en oeuvre et des dessins annexés sur lesquels :

Les Figures 1 et 2 représentent les structures du PPP et du carbone (graphite) respectivement ;

La Figure 3 illustre le voltamogramme (E en abscis-
35 ses et I en ordonnées) d'un PPP de la technique antérieure ;

Les Figures 4 et 5 illustrent les voltamogrammes pour E négatif et positif, respectivement, d'un PPP obtenu par le procédé selon l'invention.

Exemple :

5 On prépare une électrode pour générateur électrochimique secondaire comme suit.

On part d'un substrat constitué par un non-tissé de micro-fibres en carbone de pureté supérieure à 99 %, ayant un diamètre de l'ordre d'une dizaine de microns, ce non-tissé
10 étant commercialisé par la Société Le Carbone-Lorrain sous la référence RVG.

Dans un bac d'électrolyse, on dispose un tel support qui constitue la cathode, et une anode en platine, et on introduit un électrolyte constitué par une solution de 4,4-dibromophényle dans de la diméthylacétamide, additionnée de
15 0,0025 M de NiCl_2 "disphos" constituant le catalyseur.

On applique entre les électrodes un courant d'électrolyse de quelques milliampères par cm^2 de cathode-substrat.

On obtient un dépôt bien adhérent de PPP sur le
20 substrat constitué par la structure précitée de carbone.

Ce dépôt présente les avantages généraux des composites, structure de carbone-PPP, mentionnés ci-dessus.

Ceux-ci sont probablement dus à la continuité de structure entre substrat et PPP déposé.

25 En effet, on peut constater instantanément, de la comparaison des Figures 1 et 2, l'analogie des structures du PPP (Figure 1) et du carbone (graphite) (Figure 2), ce qui permet une continuité de structure entre les chaînes d'atomes de carbone à l'interface entre le substrat en
30 carbone et la pellicule électro-déposée en PPP. Voir par exemple Shacklette Synt. Mét. 1.307.1979.

Par ailleurs, en considérant les voltamogrammes des Figures 3, 4 et 5 sur lesquelles les tensions E (en volts) sont portées en abscisses et les intensités I (en microampères
35 μA ou milliampères mA) sont portées en ordonnées. Certains

des avantages d'une pellicule de PPP obtenue par le procédé sus-visé et des pellicules de la technique antérieure sont mis en évidence par la comparaison ci-après.

Froyer et coll. signalent, dans Polymer Bulletin 19, 595- (1988), la présence de pré-pics, anodique E_{AN} et cathodique E_{CAT} , visibles sur le voltamogramme pour une pellicule de PPP de la technique antérieure (Figure 3), qu'ils expliquent par des charges résiduelles dans la masse de PPP, respectivement non oxydées ou non réduites dans les domaines opposés.

Le pic anodique E_{AN} est le pic retour du produit réduit, tandis que le pic cathodique E_{CAT} est le pic retour du produit oxydé. L'effet de ces charges résiduelles s'accroît avec le cyclage, ce qui montre le manque de conduction électronique dans la masse de la pellicule de PPP de la technique antérieure.

Par opposition, si l'on examine les diagrammes de voltamétrie cyclique obtenues avec une électrode selon l'invention (celle de l'exemple qui vient d'être décrit), reproduits sur les Figures 4 et 5, on constate que :

a) dans le domaine d'électrode négative (Figure 4), la charge de l'électrode s'effectue parfaitement, sans accident, à un potentiel de -1,9 volts (par rapport Ag/Ag^+), donc à une valeur plus négative que le pic parasite signalé précédemment par Froyer à -1,65 volts, et bien avant le mur du solvant ; le pic retour se situe normalement dans la même zone de potentiel ;

b) dans le domaine d'électrode positive (Figure 5), une charge/décharge normale se produit à un potentiel supérieur à 1 volt, sans aucun des accidents signalés précédemment par Froyer.

On peut remarquer que les courants réactionnels obtenus sur l'électrode selon l'invention sont mille fois plus importants que ceux mesurés sur l'électrode dans l'article du Froyer et coll. cité plus haut ; en effet, sur la Figure 3, les intensités I de courant sont en μA , tandis

que sur les Figures 4 et 5, elles sont en mA.

Ceci montre le bon fonctionnement et l'avantage de l'électrode revendiquée. L'excellente conductivité du composite carbone-PPP est attribuée à l'effet de synergie entre les deux matériaux, PPP et carbone, du fait de la similitude de structure entre PPP et le squelette du graphite, avec une répartition voisine des atomes, ainsi que cela résulte de la comparaison des figures 1 et 2, comme expliqué ci-dessus. De ce fait, les liaisons mécaniques et électroniques entre carbone et PPP sont excellentes.

Application de cette électrode de l'exemple à un générateur électrochimique

L'électrode composite obtenue par mise en oeuvre de cet exemple, bien que pouvant indifféremment fonctionner en électrode positive ou en électrode négative, est avantageusement utilisée comme électrode négative, associée à une électrode positive de polypyrrole ou de pentoxyde de vanadium, selon les dispositions connues en soi, avec un électrolyte constitué par un solvant (tel que sulfolane, carbonate de propylène, seul ou en mélange avec le DME ou le polyoxyéthylène) contenant un sel [tel que $(\text{NBu})_4\text{BF}_4$, KBF_4 ou éventuellement NaBF_4 ou LiBF_4].

Le générateur ainsi constitué présente l'avantage de pouvoir fournir des cycles de charge et décharge avec un rendement voisin de 90 %.

Les exemples de substrat de carbone, d'électrode opposée, d'électrolyte ne sont nullement limitatifs. On peut les modifier sans sortir du cadre de l'invention, telle que définie dans les revendications ci-après.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour préparer une électrode pour générateur électro-chimique secondaire, caractérisée en ce qu'on dépose une pellicule de poly-paraphénylène sur un substrat en
5 une structure mince et poreuse de carbone, par électro-réduction sur ce substrat d'au moins un dérivé aromatique halogéné en présence d'un catalyseur au nickel.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la structure de carbone est fibreuse.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le carbone est sous forme de graphite.
4. Procédé selon l'ensemble des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la structure du carbone est en non-tissé de microfibres ou feutre de graphite, dont les fibres
15 ont un diamètre de 1 à 100 μ , de préférence d'une dizaine de microns, la pureté du graphite étant supérieure à 99 %, avantageusement du type commercialisé par la Société Le Carbone-Lorraine sous la référence RVG.
5. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que la structure du carbone fibreux est une structure de microfibres de carbone tissées, d'épaisseur de 0,1 à 5 mm, de préférence de l'ordre de 0,3 mm, avantageusement du type commercialisé par la Société Le Carbone-Lorraine sous la référence TCM 128.
20
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé aromatique halogéné est pris dans le groupe constitué par le dibromobenzène et le 4,4'-dibromobiphényle et qu'il est en solution dans un solvant pris dans le groupe de la diméthylacétamide
25 et d'un mélange de THF et de HMPT.
30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué avantageusement par le NiCl_2 "diphos", de préférence à une concentration de l'ordre de 0,0025 M.
- 35 8. Electrode de générateur électro-chimique secon-

daire, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

5 9. Electrode selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente une continuité de structure entre les chaînes d'atomes de carbone à l'interface poly-paraphénylène/structure de carbone.

10. Générateur électrochimique secondaire, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une électrode selon la revendication 8 ou 9.

10 11. Générateur selon la revendication 10, caractérisé en ce que la (ou les) électrode(s) selon la revendication 8 ou 9 est (ou sont) des électrode(s) négative(s), la (ou les) électrode(s) positive(s) étant en un composé pris dans le groupe constitué par le polypyrrole, le pentoxyde de
15 vanadium, TiS_2 , MnO_2 , NiPS_3 et l'électrolyte étant constitué par un solvant pris dans le groupe constitué par $(\text{NBu})_4\text{BF}_4$ (NBu désignant le radical butyl normal ou n-butyl), KBF_4 , NaBF_4 et LiBF_4 .

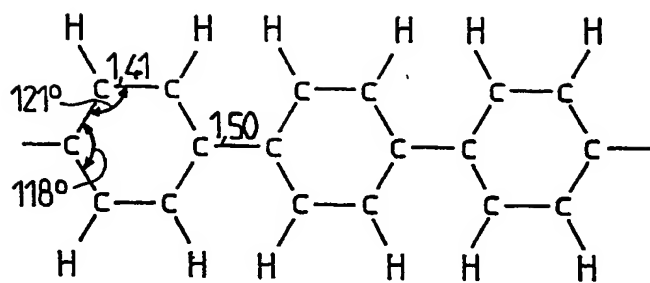
$1/2$ 

FIG. 1

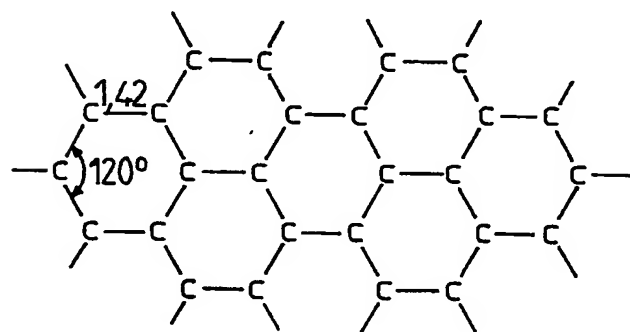


FIG. 2

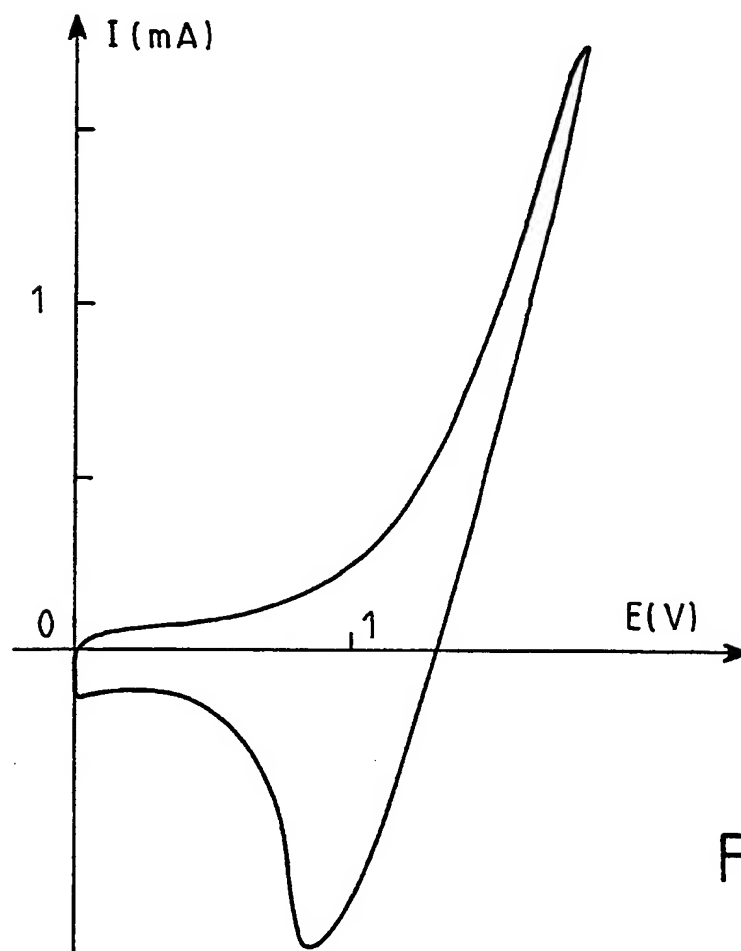


FIG. 5

2/2

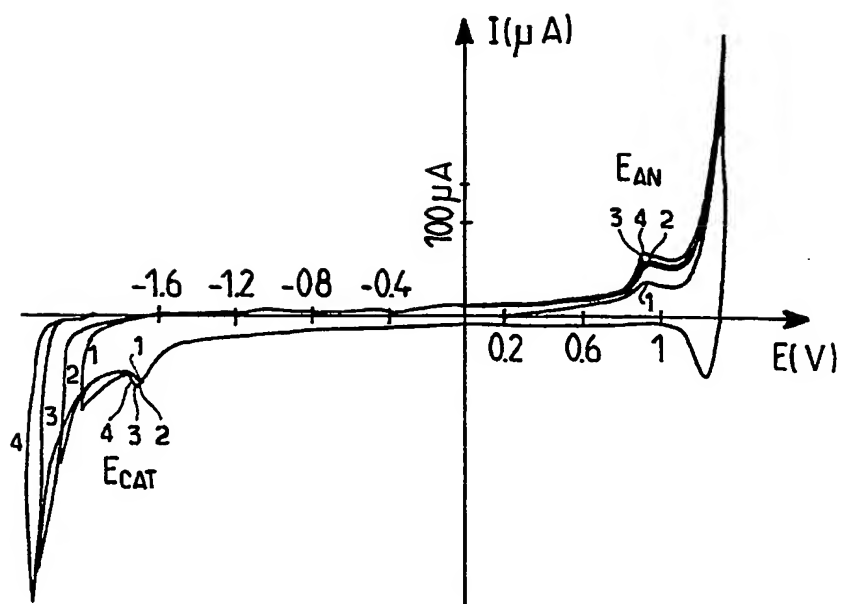


FIG. 3

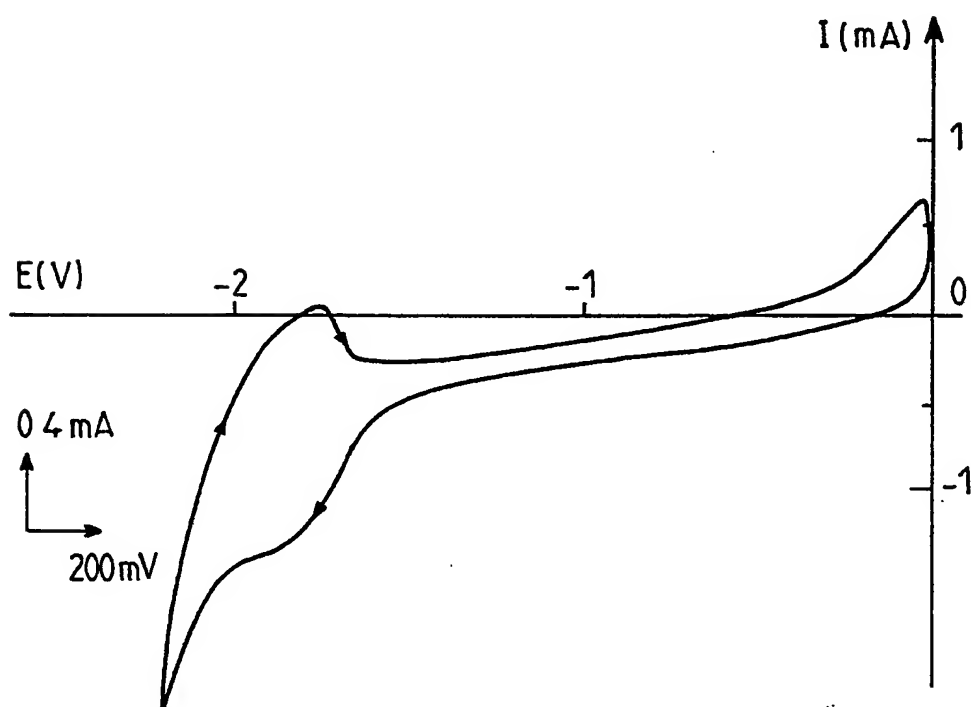


FIG. 4

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9005085
FA 441103

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, Y	EP-A-0 229 563 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * Page 5, ligne 53; page 8, ligne 39; revendications 1,2,8 * ---	1,3,6- 11
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, 1989, page 233, abrégé no. 79333g, Columbus, Ohio, US; & JP-A-63 218 152 (NIPPONDENSO CO., LTD) 12-09-1988 ---	1,3,6- 11
A	EP-A-0 239 846 (HOECHST AG) * Revendication 3, page 16 * -----	2,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		H 01 M H 01 B C 08 L
Date d'achèvement de la recherche 06-02-1991		Examinateur ANDREWS M.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		